

⑤Int. Cl.⁴
C 08 G 65/40識別記号
NQW庁内整理番号
6944-4J

④公開 平成1年(1989)8月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑭発明の名称 芳香族エーテルケトン共重合体およびその製造法

⑰特 願 昭63-23570

⑱出 願 昭63(1988)2月3日

⑲発 明 者 松 尾 茂 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地
 ⑲発 明 者 矢 向 直 人 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地
 ⑲発 明 者 茅 野 慎 史 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地
 ⑲出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 ⑲代 理 人 弁理士 福村 直樹

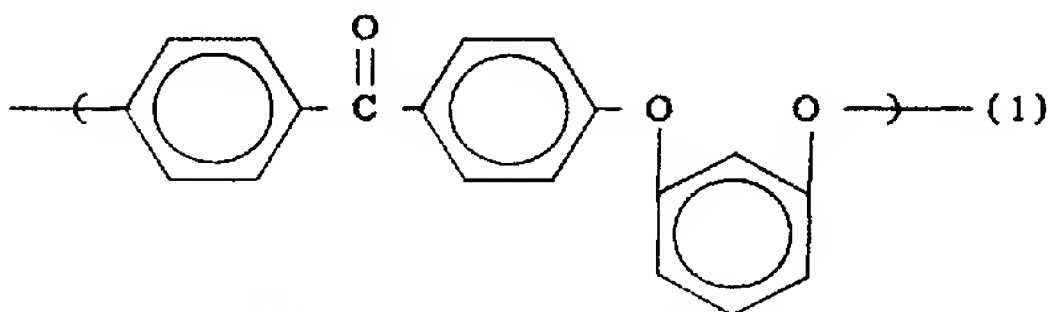
明 細 書

1. 発明の名称

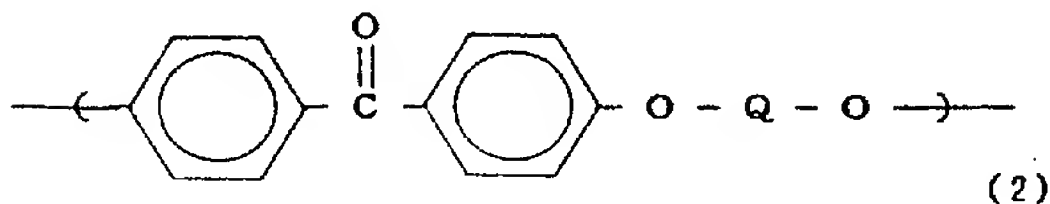
芳香族エーテルケトン共重合体およびその
製造法

2. 特許請求の範囲

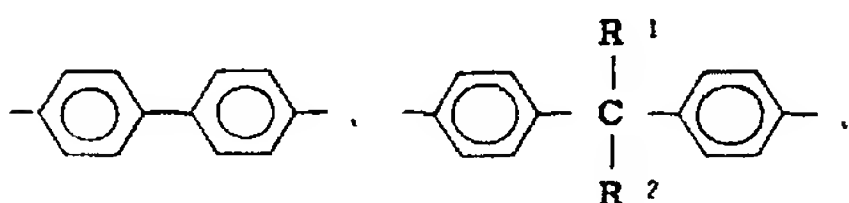
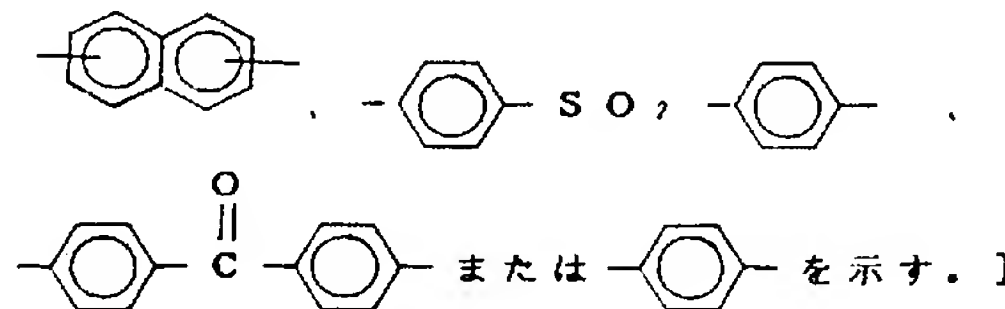
(1) 次式(1)



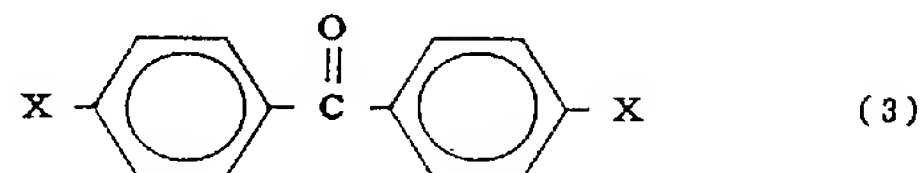
で表される繰り返し単位および次式(2)



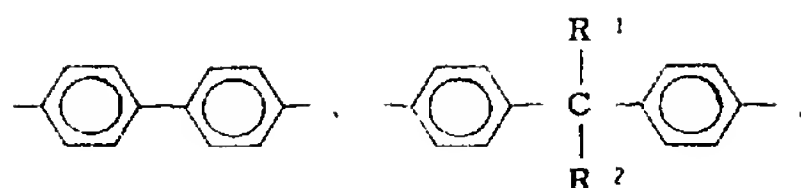
〔但し、式(2)中Qは、

(但し、R¹およびR²は、各々独立に水素原子、炭素数1～7のアルキル基または炭素数6～8のア
リール基を示す。)で表される繰り返し単位からなることを特徴とす
る芳香族エーテルケトン共重合体。

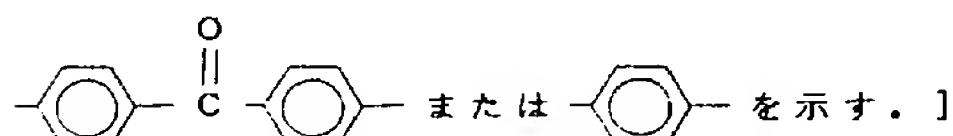
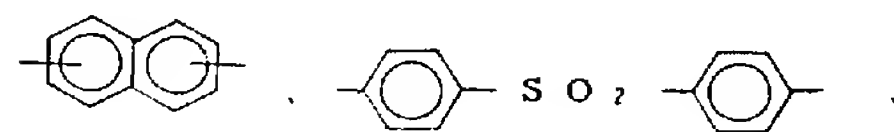
(2) 次式(3)

〔但し、式(3)中、Xはハロゲン原子を示す。〕
で表される4,4'-ジハロベンゾフェノンとレ
ゾルシンと次式(4)

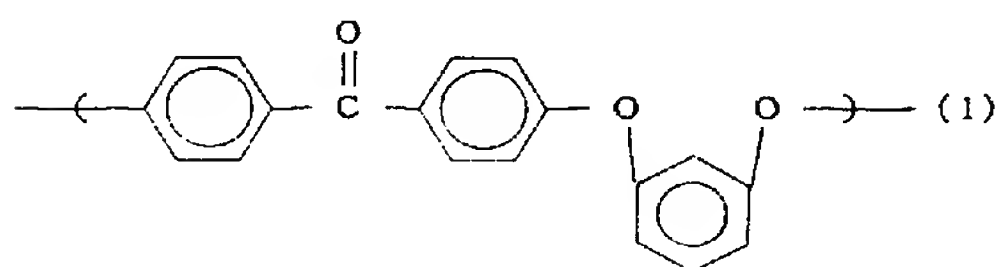
〔但し、式(4)中Qは、



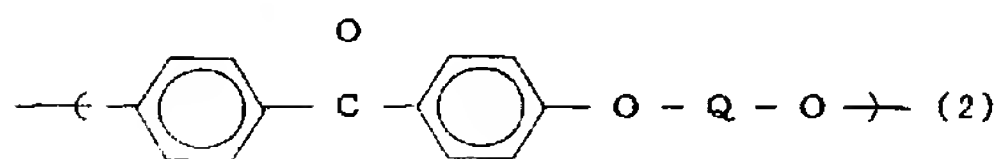
(但し、 R^1 および R^2 は、各々独立に水素原子、炭素数1～7のアルキル基または炭素数6～8のアリール基を示す。)



で表される二価フェノール類とを、アルカリ金属化合物の存在下に、中性極性溶媒中で縮合させることを特徴とする、次式(1)

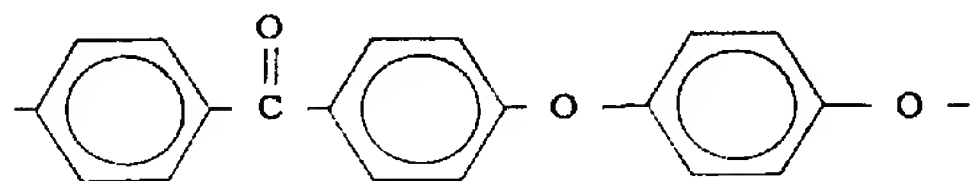


で表される繰返し単位および次式(2)



などを有しているので、在来の汎用プラスチックに比べると、より広範な産業分野で使用されるに至っている。このように用途分野が拡大するにつれ、さらに優れた性質を有する高分子化合物の開発が要望されている。

このような要請に応えるべく開発された高分子化合物の一つとして、ポリエーテルケトンがあり、④ Journal of Polymer Science Part A-1, Vol.5, P2394(1967)、⑤ 特開昭54-90296号公報および⑥ 特公昭60-32642号公報等には、



で示される繰返し単位からなるポリエーテルケトンが提案されている。

しかしながら、前記報文④に記載のポリエーテルケトンは、分子量が低く、もろくて実用的なポリマーではない。一方前記公報⑤に記載のポリエーテルケトンは、耐熱性や機械的強度に優れた

[但し、式(2)中のQは、前記と同様の意味を表わす。]

で表される繰返し単位からなる芳香族エーテルケトン共重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、芳香族エーテルケトン共重合体およびその製造法に関し、より詳しくは、耐熱性および機械的強度などに優れるとともに、ガラス転移温度が高い範囲まで制御可能であり、しかもゲルや着色がなくて成形加工性にも優れたエンジニアリング樹脂であり、たとえば電子、電気分野における素材や、機械部品などの素材として好適に利用することができる芳香族エーテルケトン共重合体およびその実用上有利な製造法に関する。

[従来の技術および課題]

近年、いわゆるエンジニアリングプラスチックとして、様々な化学構造を有する高分子化合物が開発されている。これらエンジニアリングプラスチックは優れた耐熱性、機械的強度、電気的特性

ポリマーであるが、ガラス転移温度(T_g)が充分でなく、しかも単独重合体であるので T_g の制御が困難であり、結晶性であるため溶融成形加工に難点があるなどの欠点を有しており必ずしも、充分に満足しうる物性を備えた重合体とは言い難い。

また、前記報文④および前記公報⑤においては、上記ポリエーテルケトンの製造に際して芳香族スルホンを経過溶媒として用い、重合温度を最終的に300℃以上にする必要があるため、得られるポリマーがゲル化したり、着色し易いという欠点を有しており、ポリエーテルケトンの製造法自体にも重大な技術的課題があった。

本発明は、前記事情に基づいてなされたものである。

本発明の目的は、機械的強度および耐熱性等に優れるとともにガラス転移温度(T_g)を高い範囲にまで容易に制御することができ、しかも溶融成形加工性に優れるなど、優れたエンジニアリング樹脂としての特性を有するところの、新規な構造

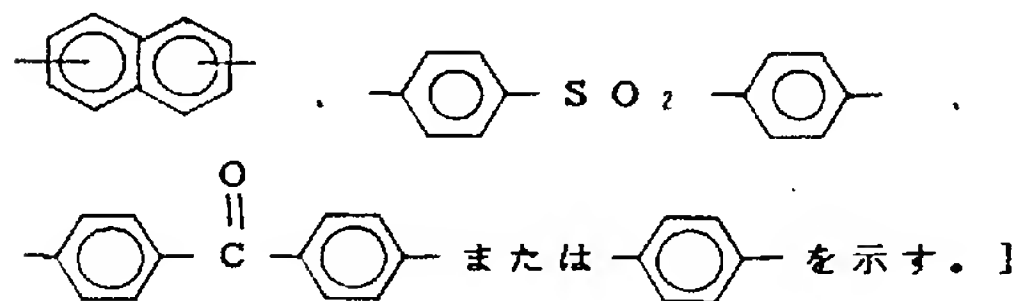
を有する芳香族エーテルケトン共重合体を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、前記のような優れた特性を有する芳香族エーテルケトン共重合体を、工業的に入手の容易な安価な原料を用いて、温和な条件で、ゲル化や着色を起こすことなく、効率よく、高い生産性をもって製造することができる実用上有利な芳香族エーテルケトン共重合体の製造法を提供することにある。

〔前記目的を達成するための手段〕

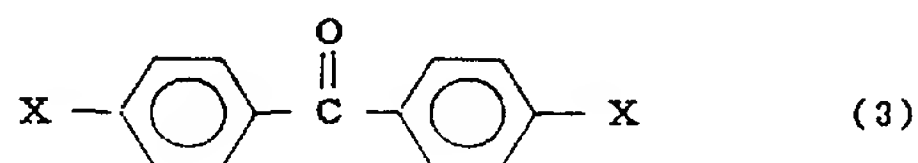
本発明者らは、耐熱性および機械的強度に優れ、特にガラス転移温度(T_g)を高い範囲にまで制御することができ、しかも熔融成形加工性にも優れたエンジニアリング樹脂である新規な高分子化合物を見出すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の繰り返し単位の組み合わせからなる新規な芳香族エーテルケトン共重合体が、前記目的を達成する優れたポリマーであることを見出し、さらに特定のモノマーすなわち4,4'-ジハロベンゾフェノンとレゾルシンと他の特定の二価フェノール類

(但し、R¹およびR²は、各々独立に水素原子、炭素数1～7のアルキル基または炭素数6～8のアリール基を示す。)



で表される繰り返し単位からなることを特徴とする芳香族エーテルケトン共重合体であり、

本願第2の発明(請求項2)の構成は、次式(3)



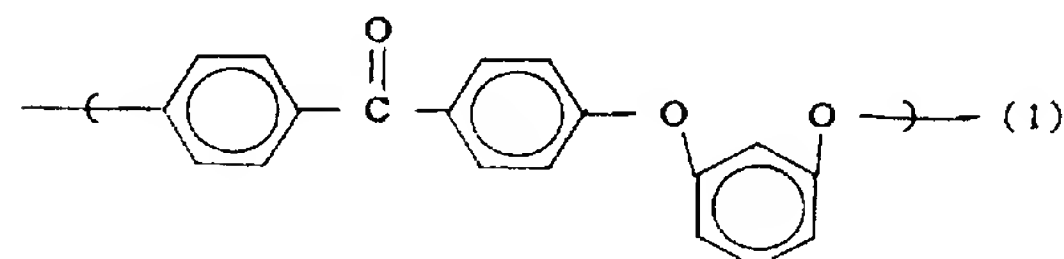
〔但し、式(3)中、Xはハロゲン原子を示す。〕
で表される4,4'-ジハロベンゾフェノンとレゾルシンと次式(4)



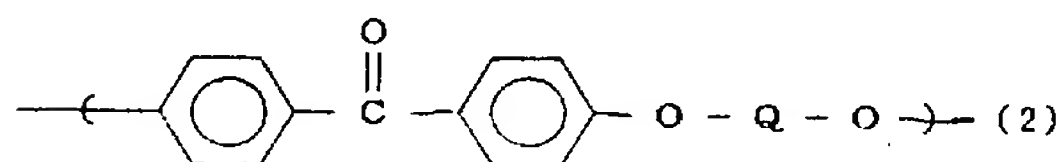
〔但し、式(4)中Qは、

とを、特定のアルカリ金属化合物を用いて中性極性溶媒中で縮合反応せしめると、前記ポリマーを温和な条件で、ポリマーのゲル化や着色を起こすことなく実用上有利に製造することのできることを見出して本発明を完成するに至った。

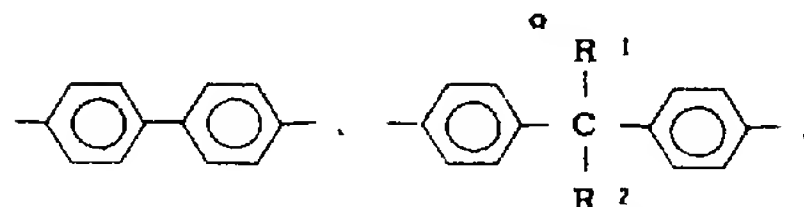
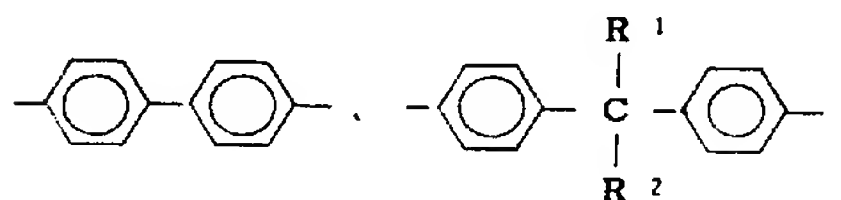
すなわち、本願第1の発明(請求項1)の構成は、次式(1)



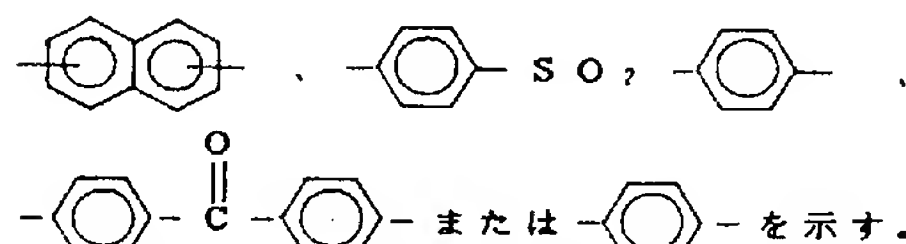
で表される繰り返し単位および次式(2)



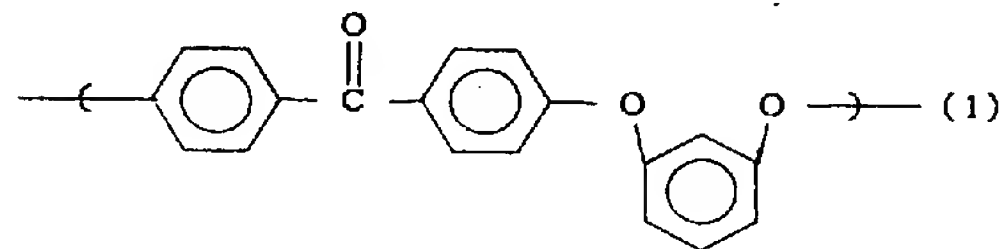
〔但し、式(2)中のQは、



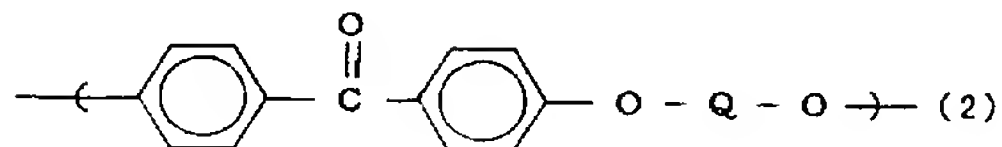
(但し、R¹およびR²は、各々独立に水素原子、炭素数1～7のアルキル基または炭素数6～8のアリール基を示す。)



で表される二価フェノール類とを、アルカリ金属化合物の存在下に、中性極性溶媒中で縮合させることを特徴とする、次式(1)



で表される繰り返し単位および次式(2)

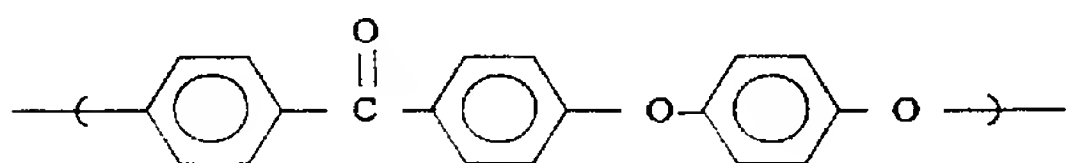


[但し、式(2)中のQは、前記と同様の意味を表わす。]

で表される繰り返し単位からなる芳香族エーテルケトン共重合体の製造法である。

本願第1の発明の芳香族エーテルケトン共重合体は、そのポリマー主鎖が前記式(1)で表される繰り返し単位(U-I)と前記式(2)で表される繰り返し単位(U-II)からなるポリマーであり、前記繰り返し単位(U-II)は、式(2)中のQに関して一種類であってもよく、あるいは二種類以上であってもよい。

第1の発明における式(1)で表される繰り返し単位(U-I)と式(2)で表される繰り返し単位(U-II)とからなる芳香族エーテルケトン共重合体はそれ自体新規な構造を有するポリマーであるが、中でも前記繰り返し単位(U-I)の割合が、(U-I)と(U-II)との合計を100モル%としたときに、5~95モル%の範囲内にあるものが好ましく、特に50~90モル%の範囲内にあるものが好ましい。



の場合には、(U-I)の割合が10~40モル%の範囲にあるポリマーは、通常、結晶性ポリマーとなる。

このように、本願第1の発明の芳香族エーテルケトン共重合体は、上記のように優れた特性を有するエンジニアリング樹脂であり、たとえば、電子、電気分野の素材、各種機械部品の素材などとして広範囲の分野に好適に利用することができる。

このように優れた諸特性を有する本願発明の芳香族ポリエーテルケトンは、本願第2の発明の方法によって好適に製造することができる。

本願発明の方法は、

① 4,4'-ジハロベンゾフェノンとレゾルシンの前記一般式(4)で表される二価フェノール類とをアルカリ金属炭酸塩および/またはアルカリ金属重炭酸塩とともに中性極性溶媒中で加熱

また、上記の芳香族エーテルケトン共重合体の中でも、p-クロロフェノールを溶媒とする濃度0.2g/dlの溶液において、60℃で測定したときの還元粘度 $[\eta]_{sp/c}$ が、0.3 dl/g以上、特に0.5~2.0 dl/gの範囲にあるものが好ましい。

すなわち、本願第1の発明の芳香族エーテルケトン共重合体、中でも前記の特定のモル組成を有し、前記特定の還元粘度を有するポリマーは、耐熱性および機械的強度に特に著しく優れており、しかも前記(U-I)のモル組成を上記範囲内で変化させることにより、ポリマーのガラス転移温度(Tg)を高い範囲にまで容易に制御することができるとともに、結晶化度の制御も可能であり、さらに溶融成形性を有するなど優れた特性を有するエンジニアリング樹脂である。

この共重合体のTgの範囲は、繰り返し単位(U-II)の種類によって異なるが、たとえば通常130~160℃の範囲にすることができるし、また、たとえば、(U-II)が、

し、縮合重合せしめる方法。

② 4,4'-ジハロベンゾフェノンとレゾルシンのアルカリ金属塩と、前記一般式(4)で表される二価フェノール類とをアルカリ金属炭酸塩および/またはアルカリ金属重炭酸塩とともに中性極性溶媒中で加熱し、縮合重合せしめる方法。

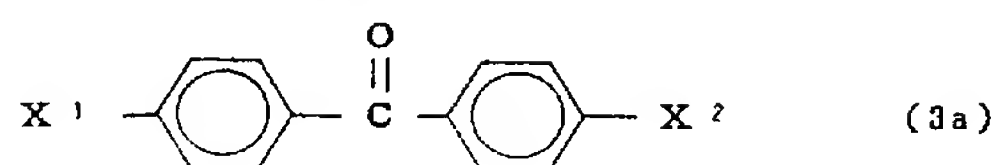
③ 4,4'-ジハロベンゾフェノンとレゾルシンと前記一般式(4)で表される二価フェノール類のアルカリ金属塩とをアルカリ金属炭酸塩および/またはアルカリ金属重炭酸塩とともに中性極性溶媒中で加熱し、縮合重合せしめる方法。

④ 4,4'-ジハロベンゾフェノンとレゾルシンのアルカリ金属塩と、前記一般式(4)で表される二価フェノール類のアルカリ金属塩とを中性極性溶媒中で加熱し、縮合重合せしめる方法、を採用することができる。

次に、第2の発明につき前記①から詳細に説明する。

前記①の場合、原料モノマーの一方として使用する4,4'-ジハロベンゾフェノンは、前記式

(3) においてXがハロゲン原子であり、次式(3a)で示すことができる。



〔ただし、式中、X¹およびX²は、ハロゲン原子を示す。なおX¹とX²とは互いに同じ種類であっても異なった種類であってもよい。〕

一般式(3a)中の、X¹およびX²としては、各々独立にフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を挙げることができるが、中でもフッ素原子または塩素原子が好ましく、反応性の点からすると、特にフッ素原子が好ましい。

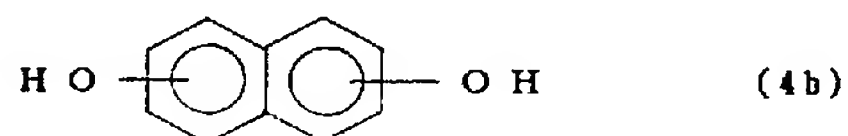
前記4, 4'-ジハロベンゾフェノンの具体例としては、たとえば、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン等を挙げることができる。

なお、これらは、一種単独で用いてもよく、二種以上を混合物などにして併用してもよい。

前記一般式(4)で表される二価フェノール類と

ロキシフェニル)ジフェニルメタン等を挙げることができる。

一般式(4)で表される化合物が、次式(4b)



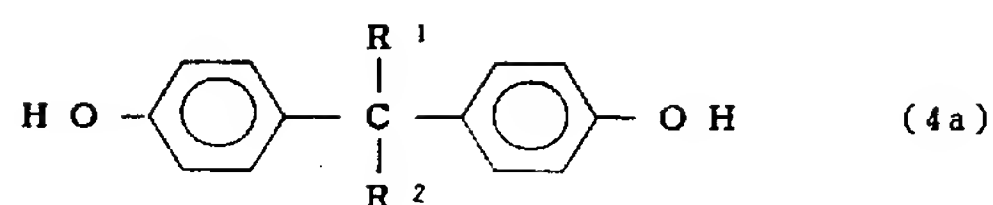
で表されるジヒドロキシナフタレンの場合には、前記ジヒドロキシナフタレンの具体例として、たとえば、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン等を挙げることができる。

これらの中でも、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン等が好ましく、特に2, 7-ジヒドロキシナフタレン等が好ましい。

なお、前記一般式(4)で表される二価フェノール類は、一種単独で用いてもよく、あるいは二種以上を混合物として併用してもよい。

前記アルカリ金属炭酸塩としては、たとえば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウ

して、次式(4a)



で表されるものを用いる場合には、前記一般式(4a)中のR¹およびR²の具体例としては、各々独立に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等の炭素数1~7のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基等の炭素数5~8のシクロアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基等の炭素数6~10のアリール基およびベンジル基、フェニルエチル基、メチルフェニルメチル基等の炭素数7~11のアラルキル基を挙げることができる。

一般式(4a)で表される二価フェノールの中でも特に好ましいものとして、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン等を挙げることができる。これらの中でも炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが好ましい。

前記アルカリ金属重炭酸塩としては、たとえば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等を挙げることができ、これらの中でも、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムが好ましい。

これらの炭酸塩および重炭酸塩は、それらのうちの一種を単独で用いてもよく、あるいは、二種以上を混合物等として併用してもよい。

使用する炭酸塩、重炭酸塩は、通常は無水物のものを好適に使用することができるが、所望により、これらは、水和物もしくは水性溶液として用いることもできる。

このような炭酸塩および／または重炭酸塩が水和物もしくは水性溶液として使用された場合に反応系中に生じる水分は、あるいは、場合により添加された水分や生じる水分は、加熱反応に先がけて、あるいは加熱反応中に反応系外へ留去させる

等により、除去することができる。

前記中性極性溶媒としては、公知の芳香族ポリエーテルケトンの製造等に使用されるもの等を使用することができ、具体的にはたとえば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルイミダゾリジノン等を挙げることができる。これらの中でも特にN-メチルピロリドン等が好ましい。

なお、これらの中性極性溶媒は、一種単独で用いてもよく、二種以上を混合溶媒等として併用してもよく、あるいは、他の不活性有機溶媒、たとえば、水分を反応系外に留去するための共沸溶媒であるベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒等との混合溶媒等として用いてもよい。

前記4,4'-ジハロベンゾフェノン〔(A)成分〕とレゾルシン〔(B)成分〕と前記一般式(4)で表される二価フェノール類〔(C)成分〕との使用割合としては、(A)成分の1モル当り、(B)成

使用割合としては、使用する(B)成分と(C)成分との合計の1当量当り、(D₁)成分と(D₂)成分との合計量として、1.0~2.0当量、好ましくは1.05~1.2当量程度とするのが適当である。

ただし、レゾルシン(B)および二価フェノール類(C)1モルはそれぞれ2当量に相当し、アルカリ金属炭酸塩(D₁)の1モルは、2当量に相当し、アルカリ金属重炭酸塩(D₂)の1モルは1当量に相当する。

なお、(D₁)成分と(D₂)成分との使用割合は特に制限がなく、それぞれ単独で用いてもよく、任意の割合で併用してもよい。

前記中性極性溶媒〔(E)成分〕の使用量としては、用いる溶媒の種類、組成、反応温度等の他の条件によって異なるので一様に規定することができないが、使用する(A)成分1重量部当たり、(E)成分を、通常2~20重量部、好ましくは3~8重量部程度とするのが好適である。

第2の発明の方法においては、前記(A)成分と(B)成分と(C)成分と(D₁)成分および/または

分と(C)成分の合計を、通常0.78~1.02モル、好ましくは0.99~1.00モル程度とするのが好適であり、(B)成分と(C)成分の使用割合としては、(B)成分と(C)成分の合計を100モル%としたときに、(B)成分を通常5~95モル%、好ましくは50~90モル%程度とするのが好適である。

なお、(A)成分と(B)および(C)成分とは、理論上、等モル反応により所望とする芳香族エーテルケトン共重合体に転化されるので、この点からは(A)成分と(B)および(C)成分とを等モルもしくは等モル付近になる割合で使用するのが好ましい。

使用する(B)成分と(C)成分との割合に関しては、(B)成分が5モル%未満であると、ポリマーを温和な条件で合成することが困難になることがあり、また、95モル%を超えるとガラス転移温度の低下を招くことがある。

前記アルカリ金属炭酸塩〔(D₁)成分〕および/またはアルカリ金属重炭酸塩〔(D₂)成分〕の

(D₂)成分と(E)成分、あるいは所望によりこれらと前記不活性有機溶媒〔(F)成分〕とを混合し、加熱し、縮合反応を行わしめて所望の芳香族エーテルケトン共重合体を合成するが、これら各成分の混合の順序、方式等には特に制限はなく、各成分もしくは、各成分のうちの所望の成分の混合物を段階的に混合してもよく、あるいは、同時に混合してもよい。たとえば、(E)成分あるいは(E)成分と(F)成分との混合溶媒に、(B)成分と(C)成分と(D₁)成分および/または(D₂)成分とを混合し、レゾルシンおよび二価フェノール類のアルカリ金属塩を生じせしめた後、(A)成分を添加してもよい。

レゾルシン(B)と二価フェノール類(C)のいずれか一方をアルカリ金属塩とした混合物に(A)成分を添加し、(D₁)成分および/または(D₂)成分の存在下に中性極性溶媒中で加熱し、縮合せしめると、これは前記②または③の方法と同じであり、また、レゾルシン(B)および二価フェノール類(C)のアルカリ金属塩を生じせしめた後、(A)

成分を添加すると、前記④4,4'-ジハロベンゾフェノンとレゾルシンおよび二価フェノール類のアルカリ金属塩とを中性の極性溶媒中で加熱し、縮合重合せしめる方法と同じである。

なお、前記②、③および④の方法における各成分の使用量は、前記①の方法に準じて決定することができるので、その詳細な説明を省略する。

前記①、②、③および④のいずれの方法においても、前記縮合反応を行うに際して温度は、通常150～300℃、好ましくは180～250℃である。

反応温度が高すぎるとポリマーがゲル分を含むようになり、また、着色し易くなる。

前記①、②、③および④のいずれの方法においても、前記縮合反応を行うに際しての反応時間は、使用する各成分の種類、使用割合、反応温度等の他の条件によって異なるので一様に規定することができないが、通常、30分～20時間であり、好ましくは3～8時間程度である。

前記①、②、③および④のいずれの方法におい

もって製造することができる。

[発明の効果]

本願第1の発明によると、機械的強度および耐熱性に優れるとともに、ガラス転移温度を高い範囲にまで容易に制御することができ、しかも熔融成形加工性に優れた、エンジニアリング樹脂としての特性を有するところの、新規な構造を有する芳香族エーテルケトン共重合体を提供することができる。

また、本願第2の発明の方法によると、上記のような優れた特性を有するポリマーを、工業的に入手の容易な安価なモノマーを用いて、温和な条件で、ゲル化および着色を起こすことなく容易に効率よく高い生産性をもって得ることができる実用上有利な芳香族エーテルケトン共重合体の製造方法を提供することができる。

[実施例]

(実施例1)

アルゴンガス吹込管、トルエンを満したディーンスタルクトラップ、熱電対、および攪拌装置付

ても、反応の雰囲気は、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス気流下、減圧排気下等の不活性雰囲気とするのが望ましい。

反応の圧力としては、特に制限はないが、通常、常圧あるいは減圧下である。

なお、前記各成分を混合した後、前記反応温度に昇温する過程において、反応系で生成する水および二酸化炭素を、反応系から適宜除去することが望ましい。

以上のようにして所望の芳香族エーテルケトン共重合体を合成することができる。

合成されたポリマーは、公知の芳香族ポリエーテルケトンの製造の際に用いられる分離・精製・粉碎等の後処理工程を適用する等して、溶媒、未反応モノマーその他の副生物から分離し、所望の精製度のポリマーとして回収することができる。

この発明によると、第1の発明の芳香族エーテルケトン共重合体を、温和な条件で、ゲル化、着色させることなく容易に効率よく高い生産性を

の300mlセパラブルフラスコに4,4'-ジフルオロベンゾフェノン17.456g(0.08モル)、ハイドロキノン6.976g(0.064モル)、レゾルシン1.744g(0.016モル)、粉末状炭酸ナトリウム9.751g(0.092モル)およびN-メチルピロリドン100mlを入れ、40分で195℃に昇温した。

ここでトルエン約3mlを加え、トルエンをリフックスさせながら、生成する水を留去した。この状態を90分続け、次にトルエンを抜き取った後、200℃で4時間反応させた。冷却後、コーニング社製のブレンダーを使用して、メタノール中で粉碎した後に水1lで3回、メタノール1lで1回の洗浄を行い、乾燥した。

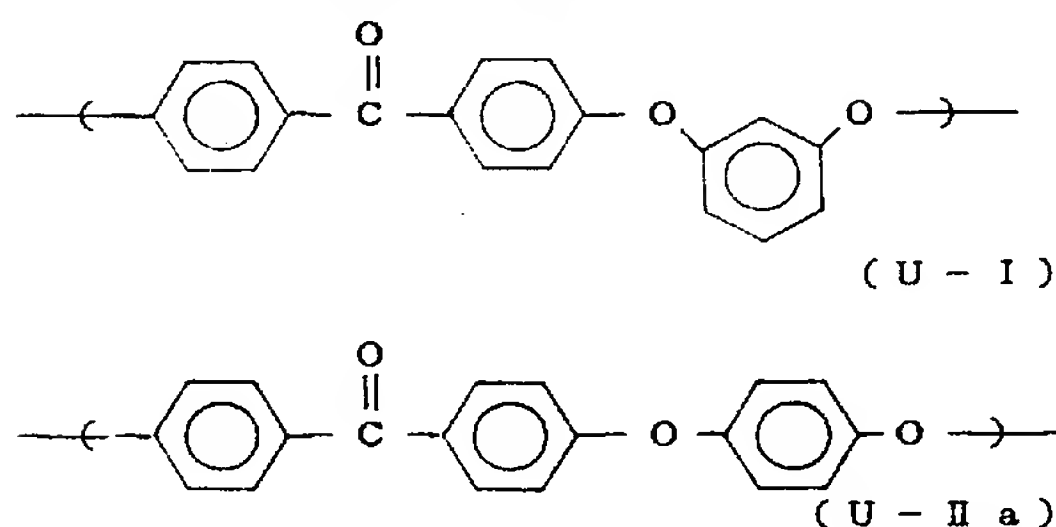
ポリマーの収量は22.0g(96%)であり、還元粘度は1.12dl/g(60℃、p-クロロフェノール0.2g/dl)であった。得られたポリマーのDSC、TGAで測定した熱的性質を第1表に示した。

また、曲げ強度、引張強度の結果は以下の通り

であった。

曲げ強度 $1,390\text{kg/cm}^2$ 、曲げ弾性率 $33,500\text{kg/cm}^2$ 、
引張強度 920kg/cm^2 、引張弾性率 $27,800\text{kg/cm}^2$

得られたポリマーの構造および組成をIR分析
および 400MHz の ^1H -NMR等により測定したところ、
IRでは 1230cm^{-1} に芳香族エーテル結合、
 1590cm^{-1} にベンゼン環、 1650cm^{-1} に芳香族ケトン
に基づく吸収が認められ、NMRの結果と合わせて、
このポリマーは、次の繰り返し単位(U-I)
および(U-IIa)からなり、(U-IIa)
を80モル%の割合で含むことがわかった。



第 1 表

実施例	モル%	T _g (°C)	T _m (°C)	T _d (°C)	η_{sp}/c (dl/g)
1	20	145	315	574	1.12
2	90	132	—	560	0.95
3	50	135	240	568	0.98
4	40	142	238	574	1.22
5	15	146	341	560	0.82

T_g: ガラス転移温度

T_m: 融点

T_d: 5%重量減温度(空气中)

(実施例2~5)

レゾルシン(M-I)とハイドロキノン(M-II)の合計モル数を変えることなく、(M-II)のモル%を第1表に示す値とした他は、実施例1と同様にして実施した。

結果を第1表に示す。

(比較例1)

レゾルシンを用いることなく、ハイドロキノンの使用モル数を0.080モルとした以外は実施例1と同様にして実施した。加熱後0.5時間でポリマーが析出した。

得られたポリマー還元粘度(実施例1と同条件で測定)は、0.08dl/gであり、400℃で作製したプレスフィルムはもろくて実用に耐えないものであった。

(実施例6)

ディーンスタルクトラップ、攪拌装置およびアルゴンガス吹込管を備えた内容積300mlの反応器中に、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン26.446g(0.121モル)と、レゾルシン11.892g(0.108モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル2.235g(0.012モル)、炭酸ナトリウム14.627g(0.138モル)、N-メチルピロリドン150mlおよびトルエン70mlを投入し、室温においてアルゴンガスを流通させながら溶解させた。次いで、反応器をオイルバスにに入れて200℃ま

で50分間かけて昇温し、200℃において4時間反応させた。

反応終了後、反応生成物を室温にまで冷却してアセトンで洗浄し、粉碎機で粉碎する。さらに水で洗浄し、重合体の粉末34g(収率95%)を得た。この重合体のP-クロロフェノール溶液(濃度0.2g/dl)の60℃における還元粘度[η_{sp}/c]は1.1(dl/g)であった。示差走査熱測定法でこの重合体のガラス転移温度を測定したところ135℃であった。

(実施例7)

4,4'-ジヒドロキシビフェニルの代わりにビスフェノールA 2.739g(0.012モル)を用いたことを除いては実施例1と同様に反応を行った。この重合体の還元粘度は1.1(dl/g)、ガラス転移温度は133℃であった。

(実施例8)

4,4'-ジヒドロキシビフェニルの代わりに4,4'-ジヒドロキシジフェニルジフェニルメタン4.229g(0.012モル)を用いたことを除いて

4'-ジヒドロキシベンゾフェノン10.283g(0.048モル)を用いたことを除いては実施例1と同様に反応を行った。この重合体の還元粘度は1.1(dl/g)、ガラス転移温度は143℃であった。

(実施例12)

レゾルシン6.607g(0.060モル)を用い、4,4'-ジヒドロキシビフェニルの代わりに4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン12.853g(0.060モル)を用いたことを除いては実施例1と同様に反応を行った。この重合体の還元粘度は1.6(dl/g)、ガラス転移温度は146℃であった。

は実施例1と同様に反応を行った。この重合体の還元粘度は0.9(dl/g)、ガラス転移温度は137℃であった。

(実施例9)

4,4'-ジヒドロキシビフェニルの代わりに4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン3.003g(0.012モル)を用いたことを除いては実施例1と同様に反応を行った。この重合体の還元粘度は1.1(dl/g)、ガラス転移温度は131℃であった。

(実施例10)

レゾルシン10.571g(0.096モル)を用い、4,4'-ジヒドロキシビフェニルの代わりに2,7-ジヒドロキシナフタレン3.845g(0.024モル)を用いたことを除いては実施例1と同様に反応を行った。この重合体の還元粘度は1.0(dl/g)、ガラス転移温度は135℃であった。

(実施例11)

レゾルシン7.928g(0.072モル)を用い、4,4'-ジヒドロキシビフェニルの代わりに4,

特許出願人 出光興産株式会社
代理人 弁理士 福村直樹



PAT-NO: JP401198624A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01198624 A
TITLE: AROMATIC ETHER KETONE
COPOLYMER AND PRODUCTION
THEREOF
PUBN-DATE: August 10, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUO, SHIGERU	
YAMUKAI, NAOTO	
KAYANO, CHIKAFUMI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IDEMITSU KOSAN CO LTD	N/A

APPL-NO: JP63023570
APPL-DATE: February 3, 1988

INT-CL (IPC): C08G065/40

US-CL-CURRENT: 528/126

ABSTRACT:

PURPOSE: To efficiently obtain the title copolymer having specific two kinds of recurring units at a low cost, by condensing respective specific 4,4'-dihalobenzophenone with specific dihydric phenols and resorcin in the presence of an alkaline metal compound in a neutral polar solvent.

CONSTITUTION: A 4,4'-dihalobenzophenone expressed by formula I (X is halogen) is condensed with resorcin and dihydric phenols expressed by formula II [Q is a group expressed by formula III, IV (R1 and R2 are H, 1~7C alkyl, etc.), etc.] in the presence of an alkaline metal compound in a neutral polar solvent to afford the aimed copolymer, having recurring units expressed by formulas V and VI in an amount of 50~90mol.% based on 100mol.% total amount of the recurring units expressed by formulas V and VI and excellent in heat resistance, mechanical strength, molding processability, etc., and suitable as a material in the electronic and electrical field, etc.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio